



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 04 219 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 04 B 33/02
B 01 F 17/14
C 09 D 17/00
// C09K 7/02, C09D
7/12

②1 Aktenzeichen: P 44 04 219.1
②2 Anmeldetag: 10. 2. 94
④3 Offenlegungstag: 17. 8. 95

DE 44 04 219 A 1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Huggins, John, Dipl.-Chem. Dr., 51373 Leverkusen,
DE

⑤4 Tonhaltige Suspensionen

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue wäßrige
Suspension von mindestens einem feinteiligen Pulver aus
Ton.

DE 44 04 219 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06.95 508 033/71

5/29

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue wäßrige Suspension von mindestens einem feinteiligen Pulver aus Ton.

Wäßrige Suspensionen von Ton oder tonhaltigen Pulvermischungen werden bei der Herstellung von Gegenständen aus Keramik, Lacken und Papier sowie als Bohrspül- und Absorptionsmittel, z. B. in der Lebensmittelindustrie, verwendet. Zudem finden diese wäßrigen Suspensionen auch bei der Aufarbeitung von Tonen aus mineralischen Vorkommen Anwendung.

Bekanntermaßen werden wäßrige Suspensionen von Ton oder tonhaltigen Pulvermischungen durch Zugabe von Verflüssigern stabilisiert und so vor Koagulation und Flockung geschützt. Hohe Pulverkonzentrationen bewirken aufgrund der Pulver-Pulver-Wechselwirkung eine hohe Viskosität. Verflüssiger mindern nach verschiedenen Mechanismen eben diese Wechselwirkungen und bewirken eine Herabsetzung der Viskosität. Hochviskose Suspensionen weisen eine Reihe von Problemen bei der Verwendung auf, wie beispielsweise Verlaufsstörungen in Streichfarben oder Blasenbildung bei der Keramikherstellung.

Eine effektive Wirkungsweise der Verflüssiger wird bislang jedoch erst bei höheren Verflüssigerkonzentrationen erreicht. Dies ist jedoch weder aus ökologischen noch aus ökonomischen Gesichtspunkten sinnvoll. Insbesondere bei der Herstellung von Keramikgegenständen ist die Entfernung der organischen Spaltprodukte beim Brennen von Keramiken, die organische Verflüssiger enthalten, aufwendig.

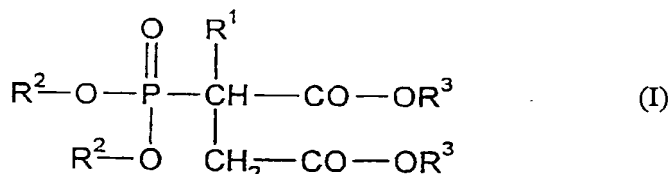
Dadurch ist ein großer Bedarf an stark wirksamen Verflüssigern vorhanden, vor allem an denen, die bereits in geringen Mengen in der Lage sind stabile wäßrige Suspensionen aus Ton oder tonhaltigen Pulvermischungen niedriger Viskosität zu bilden.

Bekannte Verflüssiger sind Natriumsilikate, Natriumpolyphosphate sowie verschiedene organische Polyelektrolyte, wie Alginat, Pektine, Carboxymethylcellulose oder Polyacrylate ("Dispersants" in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, Vol. 7 (1979) S. 844-848). Aus US 4 186 028 ist bereits die Anwendung von Phosphonocarbonsäuren zur Herstellung stabiler Pigmentsuspensionen beschrieben. Bekannte anorganische Verflüssiger erreichen in der Regel erst ab Mengen von 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Pulvermenge, ihre volle Wirksamkeit.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung stabiler, niedrigviskoser Suspensionen von mindestens einem feinteiligem Pulver aus Ton in Wasser, die nur geringe Mengen organischen Verflüssiger enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß eine wäßrige Suspension aus mindestens einem feinteiligen Pulver aus Ton, mindestens einem anorganischen Verflüssiger und mindestens einer Phosphonocarbonsäure besonders niedrige Viskositäten aufweisen. Diese niedrigen Viskositätswerte werden dabei schon bei sehr geringen Mengen der erfindungsgemäßen Phosphonocarbonsäuren erreicht. Die Wirkung der erfindungsgemäßen Kombination aus anorganischen Verflüssigern und Phosphonocarbonsäuren ist dabei weitaus stärker als die bei getrenntem Einsatz nur einer der beiden Komponenten. Diese Wirksamkeit wird auch bei erfindungsgemäßem Einsatz der entsprechenden Alkali salzen von Phosphonocarbonsäuren, nur in deutlich größeren Mengen, erreicht.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine wäßrige Suspension von mindestens einem feinteiligen Pulver aus Ton, die mindestens einen anorganischen Verflüssiger und mindestens eine Phosphonocarbonsäure und/oder deren Salz der Formel (I)

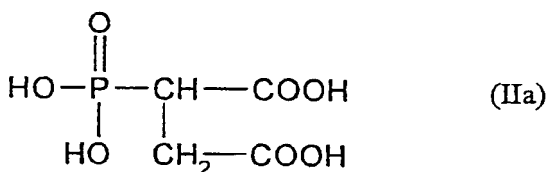


enthält, wobei

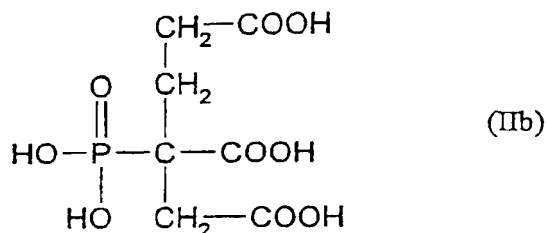
R¹ ein Wasserstoff- oder ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen ist und

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, oder ein einwertiges Kation, bevorzugt ein Alkalimetallkation, bezeichnen.

Bevorzugte Phosphonocarbonsäuren sind Verbindungen der Formel (I) mit mindestens einer freien Säurefunktion und einem pK_a-Wert, der kleiner als 7 ist. In der erfindungsgemäßen wäßrigen Suspension sind als Phosphonocarbonsäuren Phosphonobersteinsäure (PBS)



sowie Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS—AM)



und/oder deren Salze bevorzugt.

Die Herstellung derartiger Verbindungen ist beispielsweise aus der DOS 2 061 838 bekannt.

Anorganische Verflüssiger im Sinne der Erfindung sind wasserlösliche anorganischen Salze einwertiger Kationen und anionischer Verbindungen mit Elementen aus den Gruppen IIIa, IVa und Va des Periodensystems, wobei Alkalisalze bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Alkalicarbonate, -silikate und -polyphosphate, wie beispielsweise Natriumsilikat und Natriummetaphosphat.

Der erfindungsgemäßen wäßrigen Suspension kann zusätzlich mindestens ein weiterer Verflüssiger auf organischer Basis zugegeben werden.

Feinteilige Pulver aus Ton im Sinne der Erfindung sind mineralische Schichtsilikate, wie beispielsweise Kaolinit oder Smectite, und deren Gemische mit anderen feinteiligen Feststoffen, wie beispielsweise Quarz, Feldspat, Knochenasche. Ebenfalls erfindungsgemäß sind tonhaltige Pulvergemische zur Herstellung von Hartporzellen, Knochenporzellan oder Steinzeug.

Der wäßrigen Suspension kann zusätzlich mindestens ein nicht tonartiges Pulver zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen von mindestens einem feinteiligen Pulver aus Ton enthalten je nach Anwendung unterschiedliche Mengen an den erfindungsgemäß einsetzbaren Pulvern und dem Verflüssiger. In der Regel können pumpbare Suspensionen bis zu 75 Gew.-% Feststoff enthalten. Gießbare Suspensionen enthalten in der Regel 60 bis 70 Gew.-% Feststoff. Die optimale Menge an den erfindungsgemäßen Verflüssigern ist je nach Pulver unterschiedlich.

In der wäßrigen Suspension beträgt die Menge des erfindungsgemäßen anorganischen Verflüssigers 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-% und die der erfindungsgemäßen Phosphonocarbonsäure und/oder deren Salz 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Pulvermenge, wobei der anorganische Verflüssiger im deutlichen Überschuß zu der Phosphonocarbonsäure und/oder deren Salz eingesetzt wird. Das Verhältnis von anorganischen Verflüssigern zu Phosphonocarbonsäure und/oder deren Salz beträgt dabei mindestens 1 : 1.

Bei der wäßrigen Suspension kann es sich auch um eine Mischung aus mehreren wäßrigen Suspensionen handeln.

Die erfindungsgemäßen Suspensionen werden entweder durch Einrühren der Phosphonocarbonsäure und/oder deren Salze in die Suspension, bestehend aus mindestens einem anorganischen Verflüssiger und mindestens einem Ton in Wasser, oder durch gleichzeitiges Verrühren aller notwendigen Komponenten, Wasser hergestellt.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 700 ml Kunststoffbecher wurden 175 g entionisiertes Wasser mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBS—AM) bzw. dem Tetranatriumsalz von PBS—AM vorgelegt. Die Lösungen wurden mit einer Disolverseibe gerührt. 325 g einer Hartporzellanmischung, bestehend aus etwa 50 Gew.-% Kaolin, 50% Quarz und Feldspat und 0,3 Gew.-% Natriumsilikat wurden innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Nach weiteren 5 Minuten wurden die Suspensionen abgefüllt. Die Viskositäten dieser Suspensionen sind in Tabelle 1 angegeben.

Als Vergleichssuspension (Beispiel 1f) diente eine in analoger Weise, jedoch ohne Phosphonocarbonsäure, hergestellte Suspension. Die Viskosität der Suspension ist ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Viskositäten der 65%igen Suspensionen aus Porzellanpulver und Natriumsilikat und gegebenenfalls PBS-AM bzw. Na-PBS-AM

Beispiel	Zusatz	Gew.-% ^{a)}	Viskosität mPa.s bei 25°C
1a	PBS-AM	0,01	303
1b	"	0,02	149
1c	"	0,04	99
1d	"	0,075	100
1e	Na-PBS-AM	0,04	120
1f	ohne	-	2200

^{a)} bezogen auf Porzellanpulver

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Es wurden weitere Suspensionen analog zu Beispiel 1, jedoch mit unterschiedlichen Mengen von PBS-AM sowie des Tetranatriumsalzes von PBS-AM und einer Hartporzellanmischung ohne anorganischen Verflüssiger, hergestellt. Die Viskositäten der Suspensionen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

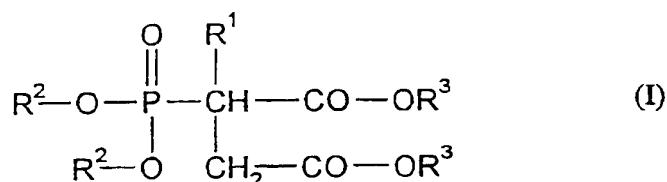
Vergleichsbeispiele ohne anorganische Verflüssiger

Beispiel	Zusatz	Gew.-% ^{a)}	Viskosität mPa.s bei 25°C
2a	Na-PBS-AM	0,04	194
2b	"	0,075	148
2c	"	0,15	110
2d	-	-	2200
2e	PBS-AM	0,15	15300

^{a)} bezogen auf Porzellanpulver

Patentansprüche

1. Wäßrige Suspension von mindestens einem feinteiligen Pulver aus Ton, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Suspension mindestens einen anorganischen Verflüssiger und mindestens eine Phosphonocarbonsäure und/oder deren Salz der Formel (I)

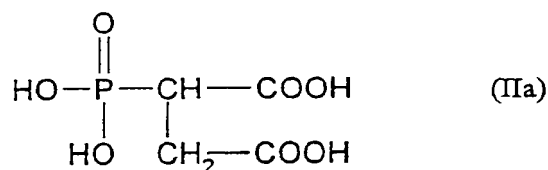


enthält, wobei

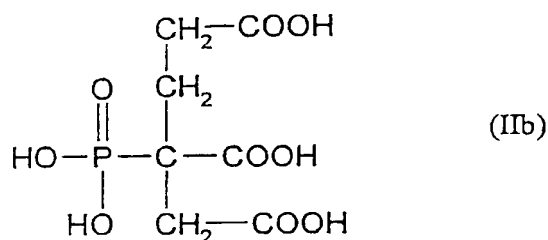
R¹ ein Wasserstoff- oder ein geradkettiger oder verzweigter, gegebenenfalls substituierter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen und

R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen oder ein einwertiges Kation bezeichnen.

2. Wäßrige Suspensionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphonocarbonsäuren Phosphonobernsteinsäure



sowie Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure



und/oder deren Salze bevorzugt sind.

3. Wäßrige Suspension nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengen des anorganischen Verflüssigers 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,4 Gew.-% und die der Phosphonocarbonsäure und/oder deren Salze 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die Pulvermenge, betragen, wobei der anorganische Verflüssiger im deutlichen Überschuß zur Phosphonocarbonsäure eingesetzt wird.

4. Wäßrige Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein nicht tonartiges Pulver zugegeben wird.

5. Wäßrige Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich mindestens ein weiterer Verflüssiger auf organischer Basis zugegeben wird.

- Leerseite -